

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-249685

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00
G09F 9/00
G09F 11/23
// B43L 1/04

(21)Application number : 2001-049066

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 23.02.2001

(72)Inventor : TOMITA YOSHINORI

(54) INK FOR STILL PICTURE DISPLAY AND METHOD FOR FORMING STILL PICTURE DISPLAY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare ink for displaying a still picture with which mono-color or full-color images can accurately be recorded on the still picture display and the images are easily deleted, and also to provide a method for forming the still picture display by an ink jet method.

SOLUTION: The ink for the still picture display at least contains one pigment selected from among a yellow, magenta, cyanine or black pigment, and an inorganic oxide having average diameter of 50-200 nm, silicone emulsion, glycols and/or alcohols.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-249685
(P2002-249685A)

(43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 C 0 7 1
B 4 1 M 5/00		G 0 9 F 9/00	3 5 6 Z 2 H 0 8 6
G 0 9 F 9/00	3 5 6	11/23	Z 4 J 0 3 9
11/23		B 4 3 L 1/04	F 5 C 0 9 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-49066(P2001-49066)

(22) 出願日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 富田 佳紀

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静止画ディスプレイ用インク及び静止面ディスプレイの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 静止画ディスプレイ面にモノ又はフルカラー画像が精細に記録でき、且つ該画像の消去が容易である静止画ディスプレイ用インク及びインクジェット方式による静止面ディスプレイの形成方法を提供すること。

【解決手段】 イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのうちの一色の顔料、平均粒径が50~200nmの無機酸化物、シリコーンエマルジョン、グリコール類及び/又はアルコール類を少なくとも含むことを特徴とする静止画ディスプレイ用インク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのうちの一色の顔料、平均粒径が50～200nmの無機酸化物、シリコンエマルジョン、グリコール類及び／又はアルコール類を少なくとも含むことを特徴とする静止画ディスプレイ用インク。

【請求項2】 無機酸化物がコロイダルシリカ、アルミナ又は酸化チタンである請求項1に記載のインク。

【請求項3】 無機酸化物を、1～20重量%含む請求項1に記載のインク。

【請求項4】 シリコンエマルジョンを、1～20重量%含む請求項1に記載のインク。

【請求項5】 請求項1～4の何れか1項に記載のインクを用いてベルト状記録媒体にインクジェット方式により画像を形成することを特徴とする静止面ディスプレイの形成方法。

【請求項6】 ベルト状記録媒体の臨界面張力(25℃)(γ_c)とインクの表面張力(25℃)(γ_L)との関係が下記式で表わされる請求項5に記載の静止面ディスプレイの形成方法。

$$\gamma_c \leq \gamma_L \leq \gamma_c + 5 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホワイトボードの如きに静止画ディスプレイに用いるインク、及び該インクを用いる静止面ディスプレイの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ホワイトボードの如き電子黒板は大きく2つに分類され、その1つはホワイトボード用マーカーペンによる手書き文字をプリントアウトするものであり、他はコンピュータの出力文字を表示するものである。後者の例としては、従来、マグネスタイルスや液晶によるものが製品としてあった。また、従来インクジェット方式を用いる電子黒板も提案されているが、インクジェット方式は水溶性インクを用いるために、記録媒体として液体を吸収する紙や水溶性ポリマーからなるインク受容層を有するもの等が用いられていた。例えば、従来、インクジェット方式による電子黒板としては、特開平08-106261号公報及び特開平08-310078号公報に記載の方法等があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】マグネスタイルスは、モノクロの磁性体を再利用しているので、表示画像のカラー化は困難である。液晶を用いる方式はコントラストが低い、視野角特性がある、バックライトが必要である、メモリ性がないために表示を保持するために消費電力が比較的大きい等の問題点がある。電子黒板としてインクジェット方式で、受容層を持つ記録媒体を用いる場合には、記録媒体の再利用が困難であり、インク及び記録媒体が消耗品となり、コスト、メンテナンス、エコロ

ジーの問題が発生する。

【0004】上記インクジェット方式において、記録媒体を再利用するためには、受容層なしの記録媒体(ホワイトボード)に対するインクの定着性と、記録媒体からのインク画像の剥離性を両立させる必要がある。即ち、従来のインクは、インクが記録媒体表面に付与されると、インクの溶媒が流動性を有するために、記録画像が滲むのを防止する構成が必要である。更には形成されたインク画像を容易且つ完全に消去できることも必要である。特開平08-106261号公報及び特開平08-310078号公報に開示の方法はこれらの課題を解決していない。また、染料や顔料を含むインクでホワイトボード面に印字すると、インクがホワイトボード表面に物理的に吸着されたり、或いはインクとホワイトボード面とで化学反応が起こり、インク画像を剥離消去できないことがある。

【0005】ホワイトボード用のマーカーペンにおいては、界面活性剤を剥離剤として添加した顔料インクとすることで、顔料とホワイトボードの界面に界面活性剤層を形成して、インク画像の剥離性を確保している。しかるに、インクジェット方式においてインク中に剥離剤として機能する界面活性剤を添加すると、インクジェットノズル端面、インク吐出のためのピエゾ表面、或いはインク吐出に関わるバブル発生のためのヒーター表面におけるメニスカス形成に悪影響を及ぼすことがある。更には、剥離剤として界面活性剤を用いるとホワイトボード表面における定着性に影響し、インク滴がホワイトボード表面で移動しやすくなり、画像が滲んだり、或いはインクが弾かれたりすることがある。

【0006】また、従来、コロイダルシリカ等の無機酸化物を剥離剤として添加したインクも提案されていた。インク中に無機酸化物を添加すれば、該無機化合物が顔料を包含して、顔料の記録媒体への接触を物理的に阻止するので、ホワイトボード表面に顔料の物理吸着或いは化学反応が起こらず、インク画像の剥離消去が可能である。

【0007】しかし、コロイダルシリカ等の無機酸化物は粒状であり、画像の消去に際して消去手段で画像を払拭する際に接触抵抗が大きいために、画像の払拭部材を機械移動させる画像の自動消去装置においては、記録媒体に払拭部材を強く押しつけたり、繰り返し払拭操作を行わなければならなかった。よって、その結果、記録媒体にダメージを与えたり、或いは画像の消去に時間を要したり、或いは画像の消去が不完全であったりするという問題があった。

【0008】従って、本発明の目的は、電子黒板用の記録媒体、即ち静止画ディスプレイ面にモノ又はフルカラー画像が精細に記録でき、且つ該画像の消去が容易である静止画ディスプレイ用インク及びインクジェット方式による静止面ディスプレイの形成方法を提供すること

ある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのうちの一色の顔料、平均粒径が50～200nmの無機酸化物、シリコーンエマルジョン、グリコール類及び／又はアルコール類を少なくとも含むことを特徴とする静止画ディスプレイ用インク（以下「インク」という）、及び該インクを用いてベルト状記録媒体にインクジェット方式により画像を形成することを特徴とする静止画ディスプレイの形成方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。まず、本発明のインクは、画像形成後の画像の剥離剤として平均粒径が50～200nmの範囲の無機酸化物とシリコーンエマルジョンを少なくとも含有することを主たる特徴としている。

【0011】一般に水性媒体中において安定に分散する無機酸化物の平均粒径は50nm未満であり、この範囲の無機酸化物は通常インクの定着性を向上させる目的で用いられることが多い。顔料は一般に50～200nm程度の粒径であり、50nm未満の無機酸化物は顔料粒子に対して、顔料粒子間及び顔料と記録媒体との間に充填されて、顔料の記録媒体に対する密着を向上させることが知られている。

【0012】一方、本発明で用いる無機酸化物は、顔料と同程度の平均粒径であり、且つ顔料と同程度の濃度でインク中に添加されるので、本発明のインクは、インクジェット方式で吐出及び印字された後、記録媒体上で顔料を内包するような形態を示す。本発明において、好ましい無機酸化物はシリカ（いわゆるコロイダルシリカ）、アルミナ又は酸化チタンであり、これらは無色若しくは白色であり、顔料を内部に内包した状態において、画像の色再現性に与える影響が少ない。顔料はインク中において凝集してより大きな2次粒子を形成することもあるが、上記無機酸化物は本発明のインクの濃度においては、顔料粒子の周囲に平均して1層を形成するので顔料の凝集は防止されている。

【0013】以下、無機酸化物のうち、コロイダルシリカを代表例として本発明のインクを説明する。本発明においてはコロイダルシリカの作用により、顔料粒子とホワイトボード表面は乖離され、顔料粒子による記録媒体（ホワイトボード）の染着や吸着は起こらない。しかるに、電子黒板装置（静止画ディスプレイ装置）を、画像形成から画像消去過程まで自動化するためには、このように形成された画像は、記録媒体から画像が容易且つ完全に払拭剥離できなければならない。

【0014】従来のように、形成された画像を手動で払拭消去する場合には、拭き残った部分の画像を再度払拭

したり、払拭する当接圧を加減して消去できるが、自動化された電子黒板のように、機械的クリーナにて払拭する場合には、一度の払拭で画像を完全に剥離できることが必要である。一方、消去性を向上させるために、むやみに払拭部材の当接圧を増やすと、ホワイトボード表面が傷つくことがある。よって、印字後のインクはホワイトボード上に定着して画像を形成しながらも、消去時には軽い払拭により容易且つ完全に剥離できることが望ましく、コロイダルシリカのみを剥離剤として使用することでは不十分であった。

【0015】そこで、本発明においては、更にシリコーンエマルジョンをインク中の添加し、前記コロイダルシリカと併用することにより上記の課題を解決した。シリコーンエマルジョンの添加により生じる作用は以下のように推定される。即ち、印字前のシリコーンエマルジョンを含むインク中においては、シリコーンエマルジョンは分散状態でインクの粘度が低く、該インクはインクジェット吐出可能である。ホワイトボード上に印字して画像を形成した後は、シリコーンエマルジョンは皮膜を形成し、ホワイトボードに対するインクの定着性にも寄与する。シリコーン皮膜は顔料及びコロイダルシリカを包接し、顔料がホワイトボードに直接接触するのを妨げることで、コロイダルシリカと同様にホワイトボードに対する顔料の染着や吸着を防止し、且つ払拭時には皮膜化による作用で、コロイダルシリカの場合に比較して、消去手段の接触抵抗を低減し、且つシリコーンの低表面張力により、画像が容易に払拭剥離できるものと推定される。

【0016】次に、上記本発明のインクを用いるフルカラー電子黒板の構成を図1及び図2を参照して説明する。図1は、縦長タイプの電子黒板の構成を説明しており、図2は横長タイプの電子黒板を説明している。本発明で使用するフルカラー電子黒板は、ベルト状記録媒体、記録媒体走行手段、インクジェットヘッド、不図示のインクジェットヘッド走行手段、インクカートリッジ及びインク供給手段を少なくとも具備している。

【0017】電子黒板の記録（表示）媒体1としては、ベルト状（エンドレス若しくは両端に巻き取り機構のあるもの）で、記録面は白色が好ましく、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルム又はシートに白色顔料が混合してあるものや、表面にアクリルハードコート、フッ素コート、シリコーンコート等が施してあるもの、裏面にいろいろな目的の層を積層してあるもの等を用いることができる。

【0018】エンドレスベルト状記録媒体は、少なくとも2本のローラーにより記録媒体にテンションをかけ、且つローラーを回転することにより記録媒体を一定方向に走行する。記録媒体をエンドレスベルトとするには、通常シームレス加工が必要でありコストが高くなるので、両端に巻き取り機構を設けた方式もあり、2本のロ

ーラーにより記録媒体にテンションをかけ、且つローラーを回転してベルトを巻き取りながら記録媒体を走行させる方式もある。

【0019】この場合には、ベルトを巻ききるとローラーを反転して初期状態に戻す。インクジェットヘッドの配置は、上記した記録媒体の走行方向に対して、電子黒板の表示部前の非表示部で、且つメンテナンスが容易な部位が好ましい。後述するように、このインクジェットヘッド3はキャリッジにより記録媒体1の走行方向と直行、即ち記録媒体1の幅方向に走行される。

【0020】本発明において、ベルト状記録媒体1の表面に吐出されたインクは初期において固液界面における吸着・濡れ性（拡散性）等によりドットが形成され、インク中の水、アルコール、グリコール等の溶媒が蒸発した後は、固体-固体間の粘着等により画像が固定される。

【0021】本発明では、インクと記録媒体との上記初期における表面張力を最適化し、インクの記録媒体に対する濡れ性を改善する。更には上記した理由によりインクの表面張力 γ_L は経時変化し、環境の温湿度により一定ではなく、よって本発明においては、吐出前のインクにおける25℃での表面張力を規定することが好ましい。

【0022】更には、本発明のインクは、インクの溶媒の蒸発中及び蒸発後のインクの定着性を確保するため、及び上記した剥離性を改善するために、シリコーンエマルジョンを含有しており、且つ画像の剥離性を確保するために色材として染料よりも顔料を用いる。本発明のインクの記録媒体に対する定着性が良好な理由は以下のよう

に推定されている。

【0023】本発明に用いるシリコーンエマルジョンとしては、非水溶性シリコーンを水を主とする溶媒に分散させるものが好ましい。水溶性ポリマーをインクに添加した場合には粘性が上がり、インクの吐出不能となるので、水溶性ポリマーを使用する場合にはインクへの添加は微量となる。

【0024】これに比べてエマルジョンは、高濃度の添加でも粘性が低いインクが得られるので、インクジェット方式による吐出が可能である。また、印字直後に上記した記録媒体の疎水性表面に、粘性及び表面張力により相互作用し吸着する。記録媒体の臨界表面張力 γ_c は分子化学構造により異なり、数値が小さいほど水を弾きやすく、大きいと水に濡れやすい傾向にある。また、記録媒体は非浸透性のものが一般的であり、よって液体が固体表面を広がる拡張濡れが主たる作用であり、液体が多孔質面体の細孔内に入り込む浸透濡れは殆ど観察されない。電子黒板用に用いられる記録媒体の臨界表面張力としては、25~50 dyne・cm⁻¹の範囲が一般的である。

【0025】これに対して、インクも用いる顔料、溶

媒、界面活性剤、シリコーンエマルジョン、添加剤等により表面張力 γ_L が変化する。よって、本発明においては、用いた記録媒体に合わせて、インクの表面張力の調整をすることが好ましい。前記 $\gamma_L < \gamma_c$ の場合には、インクは記録媒体の上を広がりやすく、フルカラー画像を形成する場合には、カラーインク同士が記録媒体上で滲む（ブリーディング）という現象がおこりやすい。逆の場合にはインクは弾かれやすいという傾向にある。よって、本発明においては、インクが記録媒体上において滲まず、弾かれずに適切なドット径となるために、 $\gamma_c \leq \gamma_L \leq \gamma_c + 5 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲であることが好ましい。

【0026】上記した初期の吸着後に、シリコーンエマルジョンのガラス転移点が室温以下の程度の範囲である場合には（通常の使用条件下では）記録媒体表面への粘着力が働き、インクの溶媒が乾燥する以前に画像が流動するのを防止する。更には、溶媒の蒸発に伴い、シリコーンエマルジョン粒子同士が接触し皮膜化することにより、インクの定着性が増す。この皮膜化は剥離性にも寄与する。

【0027】本発明のインクは、顔料インクであることを第2の特徴とする。従来のホワイトボード用マーカーインクには擦過性が悪いのを利用して顔料インクが従来から用いられており、ホワイトボード用イレーザで消去可能である。顔料インクは、インクジェット用としては顔料粒子の分散安定性やインクの吐出安定性等の問題があったが、本発明においてはシリコーンエマルジョンを添加することで顔料の分散性が良好となった。

【0028】更には、シリコーンエマルジョンを添加した顔料インクをインクジェット方式で安定に吐出させるために、インクにグリコール及び／又はアルコールを添加することにより、吐出前のインクの保湿及び印字直後の表面張力の再調整を行なうことができる。グリコール量が多すぎるとインクの粘性が上がり、インクの吐出が不良となったり、記録媒体上でのインクの乾燥が遅くなり、画像の定着性に影響し、アルコール量はインクの表面張力に影響するので、それぞれ最適範囲がある。

【0029】よって、本発明のインクにおいては、画像濃度に関係する顔料濃度として1~10重量%、コロイダルシリカを1~20重量%、シリコーンエマルジョンを1~20重量%、グリコール類を0~10重量%、アルコール類を0~10重量%を少なくとも含むことが好ましい。

【0030】グリコールとしては、アルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類が好ましく、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、テオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等が挙げられる。

【0031】アルコール類としては、炭素数1～4のアルキルアルコール類が好ましく、例えば、脂肪族一価アルコールとして、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等が挙げられる。グリコールやアルコールは上記範囲で添加することが好ましい。顔料濃度はイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのうちの一色の顔料の分光反射濃度やカラーバランス、更には印字密度等により上記範囲内で設定する。

【0032】ブラックインクに使用されるカーボンブラックとしては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒子径が15～40 μ m、BET法による比表面積が50～300 m^2/g 、DBP吸油量が40～150 $ml/100g$ 、揮発分が0.5～10%、pH値が2～9を有し、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上三菱化成製）、RAVEN1255（コロニア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L（キャボット製）、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（デグサ製）等の市販品を使用することができる。また、本発明のために新たに試作されたものでもよい。

【0033】イエローインクに使用される顔料としては、C.I. Pigment Yellow 1、C.I. Pigment Yellow 2、C.I. Pigment Yellow 3、C.I. Pigment Yellow 13、C.I. Pigment Yellow 16、C.I. Pigment Yellow 83が挙げられ、マゼンタインクとして使用される顔料としては、C.I. Pigment Red 5、C.I. Pigment Red 7、C.I. Pigment Red 12、C.I. Pigment Red 48 (Ca)、C.I. Pigment Red 48 (Mn)、C.I. Pigment Red 57 (Ca)、C.I. Pigment Red 112、C.I. Pigment Red 122が挙げられ、シアンインクとして使用される顔料としては、C.I. Pigment Blue 1、C.I. Pigment Blue 2、C.I. Pigment Blue 3、C.I. Pigment Blue 15:3、C.I. Pigment Blue 16、C.I. Pigment Blue 22、C.I. Vat Blue 4、C.I. Vat Blue 6等が挙げられるが、本発明のために新たに製造されたものでも使用可能である。

【0034】次に本発明を特徴づけるシリコンエマルジョンについて説明する。シリコンエマルジョンは高分子シリコンを水等の溶媒に分散したものである。シリコンエマルジョンとして、MF-16、MF-18、MF-20（信越化学製）等を用いることができる。シリコンエマルジョンはインクジェット方式で吐出可能で、且つインクの印字定着性を補助し、形成された画像の剥離性を両立する濃度で使用することが好ましい。

【0035】シリコン以外の下記に示した高分子成分

を共重合若しくは混合してもよい。骨格となるポリマーの原料は酢酸ビニルモノマー若しくは（メタ）アクリル系モノマーであり、例えば、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル（*n*-, *i*-, *t*-）、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸*n*-オクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～30のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸トリメトキシブチル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステルが挙げられる。

【0036】一般には上記モノマーを適当な組成比で共重合させて用いることが多い。また、上記モノマーを重合した複数のポリマーを混合して用いることもある。また、上記1種以上のモノマーに、アニオン性モノマー、ノニオン性モノマー、カチオン性モノマー等を共重合すると、共重合体が乳化剤として機能する結果、顔料の分散安定性が向上し、界面活性剤や水溶性ポリマー等の分散剤濃度を下げることができ、インクジェット方式によるインクの吐出特性や記録媒体へのインクの定着性が上がる等の効果があり好ましい。

【0037】アニオン性を有するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ステレンスルホン酸ソーダ等が挙げられる。ノニオン性モノマーとして、例えば、ステレン系モノマー、アクリロニトリル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテル類、（メタ）アクリル酸エステル類が挙げられる。

【0038】カチオン性モノマーとして、例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルサクシミド等、又はそれらの4級化物が挙げられる。

【0039】更には、ジビニル化合物、多価アクリレート化合物、ジエン系化合物、ジヒドロジシクロペンタジエニル基含有（メタ）アクリル酸エステル、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物等の架橋性モノマーや、アジリジン系架橋剤、ブロック型や自己乳化型のイソシアネート系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、金属系架橋剤等の架橋剤が用いられてもよい。また、必要に応じ、

酸化防止剤、光安定剤、防腐剤、着色剤等が添加されてもよい。

【0040】上記エマルジョンを調製するに際して、乳化剤が用いられてもよい。上記乳化剤は、特に限定されるものではないが、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩類等のアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン系乳化剤等が挙げられる。

【0041】粘着付与樹脂を添加してもよく、例えば、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、重合ロジン、水添ロジン、不均化ロジン、ロジンエステル、重合ロジンエステル、水添ロジンエステル、不均化ロジンエステル、ロジン変性フェノール樹脂等のロジン系粘着付与樹脂、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペンフェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、クマロン樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられる。

【0042】ポリマーエマルジョンに含まれるポリマーのガラス転移点が低いものは粘着性を有し、記録媒体に対する定着性が良好である。そこで、本発明においては、インクに添加するポリマーエマルジョンに含まれるポリマー（上記組成の共重合体）を走査型示差熱分析装置で測定したガラス転移温度が室温以下であることが好ましい。上記したシリコンエマルジョン及びポリマーエマルジョンは顔料の分散剤としても機能するが、これとは別に界面活性剤或いは水溶性樹脂を顔料の分散剤として用いることが好ましい。

【0043】本発明で使用する顔料の分散剤は、水溶性樹脂であれば何れも使用可能であるが、重量平均分子量は1,000~30,000の範囲が好ましい。更に好ましくは3,000~15,000の範囲である。具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体からなるブロック共重合体、グラフト共重合体、或いはランダム共重合体、また、これらの塩等が挙げられる。

【0044】これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶でアルカリ可溶型樹脂である。更に、親水性単量体からなるホモポリマー、また、それらの塩でもよい。また、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂も使用することが可能である。しかし、アルカリ可溶型の樹脂を用いた場合の方が、顔料の分散液の低粘度化が可能で、顔料の分散も容易であるという利

点がある。更にpH6以下で凝集を開始する樹脂が印字濃度の向上には特に好ましい。尚、前記水溶性樹脂は記録液全量に対して0.1~5重量%の範囲で含有されることが好ましい。尚、上記した水溶性樹脂は顔料インクにおいては分散した状態にあるので、染料インクに添加した場合より粘性が低く、インクジェット方式で吐出可能である。

【0045】更に、本発明のインクは、好ましくはインク全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが、前記水溶性樹脂の溶解性を向上させ、一層の長期保存性に優れたインクとすることができるので望ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので好ましくは7~10のpH範囲とされるのが望ましい。

【0046】また、pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や、鉱酸が挙げられる。

【0047】以上の如き、顔料及び水溶性樹脂は水性液媒体中に分散又は溶解される。本発明のインクにおいて好適な水性液媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0048】インクの液媒体としては、前記グルコール及びアルコール以外にも、多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルを添加してもよい。本発明で用いる多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エステル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類が挙げられる。

【0049】界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種又は2種以上を適宜選択して使用することができる。その使用量はインク全量に対して0.01~5重量%が望ましい。この際、インクの表面張力が30dyne/cm以上となるように界面活性剤を添加する量を決定することが好ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示すことは、本発明のようなインクジェット方式においてはノズル先端の濡れによる印字よれ（インク滴の着弾点のズレ）等、好

ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

【0050】また、pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸が挙げられる。

【0051】本発明のインクに添加する特に好ましい界面活性剤としては以下が例示される。

化合物群A：

A-1：エチレングリコールモノn-ブチルエーテル

A-2：エチレングリコールモノフェニルエーテル

A-3：エチレングリコールモノイソブチルエーテル

A-4：ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル

A-5：ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル

A-6：ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル

A-7：トリエチレングリコールn-ブチルエーテル

A-8：ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル

A-9：ベンジルアルコールのエチレンオキシド付加物

【0052】化合物群B：

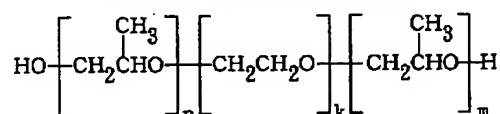
B-1：アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物型界面活性剤

B-2：エチレンオキシド-プロピレンオキシド-エチレンオキシド型（プルロニック型）界面活性剤

B-3：高級アルコールのエチレンオキシド付加物

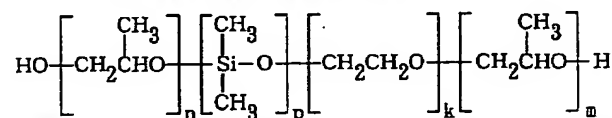
【0053】化合物群C：

C-1：下記一般式で表わされる化合物



(式中のkは3~50であり、mは3~25であり、nは3~25であり、n+mは6~50である)

C-2：下記一般式で表わされる化合物



(式中のkは20~50であり、mは10~25であり、nは10~25であり、n+mは20~50であり、pは2~5である)

【0054】本発明で使用するインクを構成する主要成分は以上の通りであるが、その他必要に応じて尿素、水溶性有機溶剤、pH調整剤（前述）、消泡剤、防腐剤等を使用してもよい。使用可能な水溶性有機溶剤としては、前記例示以外に、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0055】本発明で使用するインクの作成方法を1例を示すと、以下の通りである。水溶性樹脂と蒸留水とを70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を作成してもよい。この溶液に顔料及び脂肪族一価アルコール（エタノール等）を添加し、プレミキシングを行った後、分散処理を行う。

【0056】分散処理に用いられる分散機としては、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、セラミックスボールや鋼球を用いたボールミル、ロールミル、ガラスビーズやセラミックスビーズを

用いたサンドミル等が挙げられる。これらの中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、タイノーミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。サンドミルに用いるビーズとしては、粒径が1mm~1.5mmのガラスビーズ、セラミックスビーズ、ジルコニウムビーズ等が用いられる。

【0057】本発明で使用するインク用の分散液を作成する条件の1例を示すと、以下の例が好ましい条件である。

- ・分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
- ・粉碎メディア：ガラスビーズ又はジルコニウムビーズ 1mm径
- ・粉碎メディアの充填率：50%（体積）
- ・粉碎時間：3~4時間

【0058】更に、遠心分離処理（12,000RPM、15~20分間）を行い、粗大粒子を除去して粒径が100nm~200nmの分散液にする。尚、分散機としては他にパールミル（アシザワ製、吐出速度=100ml/分）を用いてもよい。

【0059】分散液中の顔料と水溶性樹脂の総量は、重量基準で5~30%、好ましくは10~30%であるこ

とが望ましい。その理由として、分散液中に一定濃度以上の顔料と水溶性樹脂が存在しないと、分散を効率的に行い最適な分散状態を得ることができないからである。

【0060】次に、この分散液にコロイダルシリカ、シリコーンエマルジョン、水溶性有機溶剤及びイオン交換水等を混合して、1時間攪拌してインクとする。所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくする、粉碎メディアの充填率を大きくする、また、処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級する等の手法が用いられる。又はそれらの手法の組合わせが挙げられる。上記したインク作成方法以外にも、水溶性樹脂の代わりに界面活性剤で顔料を分散させることもできる。

【0061】本発明で使用するのに好適な記録装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させる装置が挙げられる。その主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。

【0062】ヘッド13は、インクを通す溝14を有するガラス、セラミックス、またはプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。

【0063】発熱ヘッド15は、酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20より成っている。

【0064】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。いま、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22よりインク小滴24となり記録媒体25に向かって飛翔する。

【0065】図4には、図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を接着して作られている。尚、図1はインク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断面である。

【0066】第5図は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収納したインク袋であり、その先端には、ゴム製の栓42が設けられている。

【0067】この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能に

できる。44は排インクを受容するインク吸収体である。本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、第6図に示す如きそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【0068】第6図において、70はインクジェットカートリッジであって、この中にはインクを含浸させたインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。72はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。

【0069】次に、本発明においては、電子黒板にフルカラー画像を形成して静止面ディスプレイを形成する。該静止画像がカラー画像である場合には、イエロー色、マゼンタ色、シアン色及びブラック色の4種類のカラーインクを用いて画像形成を行なう。各色のカラーインクは別々のインクカートリッジから各色に対応した記録ヘッドへ供給される。本発明においては、装置においても好ましい構成がある。

【0070】先ず、上記の本発明のカラーインクを収容したインクカートリッジ、及びベルト状記録媒体、記録媒体走行手段、インクジェットヘッド、インクジェットヘッド走行手段、及びインク供給手段を少なくとも具備し、記録媒体の走行方向とインクジェットヘッド走行方向が直行し、且つ一方が走行しているときには片方が停止していることを特徴とする。従来の液晶を用いた電子黒板においては、液晶は記録媒体の走行はなく、電気配線によるアドレスであり、また、マグネスタイラスにおいては記録媒体の走行のみであった。

【0071】次に、上記した装置構成において、図7に示すように4色のインクジェットヘッドが一体化され、各色の配列が記録媒体の走行方向と同じであることが構成として好ましい。通常のインクジェット装置においても各色の記録ヘッドは一体化されているが、その配列は記録ヘッドの走行方向に一行に並んでいて、各色の記録ヘッドのピッチを走行するだけの短い時間で重ね印字されている。

【0072】その配列の理由は、インクドットのレジストレーション精度、装置の小型化、及び通常のインクジェットに用いられる紙やインク受容層を形成した浸透性記録媒体に印字するためにインク溶媒の吸収が速く、滲みが生じないため、更には染料を用いているので先に印字して乾燥した色に地色を重ね印字すると染料が溶出して、結果として乾燥させずに印字した場合と同等となるためである。

【0073】本発明においては非浸透性記録媒体を用いるので、乾燥までの時間かせぎが必要であり、その代わり通常のインクジェット装置ほどには小型化・解像度は要求されないのて上記した装置構成が好ましく、また、

顔料インクは乾燥後の耐水性が高くなり重ね印字が可能である。

【0074】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」又は「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

<実施例1>

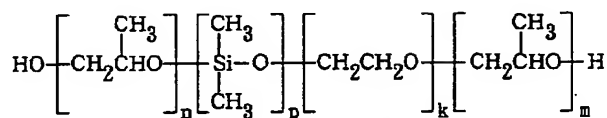
電子黒板用カラーインクの調製

(ブラックインク)

(顔料分散液の作成)

- ・ステレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体 (酸価116、重量平均分子量3,700) 1.5部
- ・モノエタノールアミン 1部
- ・イオン交換水 81.5部
- ・ジエチレングリコール 5部

【0075】上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック(MCF88三菱化成製)10部、イソプロピルアルコール1部を加え、30分間フレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。



($n+m=20$ 、 $p=5$ 、 $k=20$ 、分子量約2500の化合物の50%メタノール溶液)

で表面張力を調整しブラックインクとした。

【0079】(イエローインク)上記処方において顔料のカーボンブラックをC.I.Pigment Yellow 13とした以外は同様にしてイエローインクとした。

(マゼンタインク)上記処方において顔料のカーボンブラックをC.I.Pigment Red 7とした以外は同様にしてマゼンタインクとした。

(シアンインク)上記処方において顔料のカーボンブラックをC.I.Pigment Blue 22とした以外は同様にしてシアンインクとした。

【0080】本実施例ではベルト状記録媒体として酸化チタンを含有した白ペットフィルムで、25℃における臨界面張力 γ_c は45 dyne・cm⁻¹であった。上記で調整したインクの25℃における表面張力 γ_L は下記の通りであった。

- ・ブラックインク 49 dyne・cm⁻¹
- ・イエローインク 48 dyne・cm⁻¹
- ・マゼンタインク 46 dyne・cm⁻¹
- ・シアンインク 45 dyne・cm⁻¹

【0081】<実施例2>キャノンBJF-8500のインクジェットカートリッジ及びカートリッジ走行手段を用い、ベルト状記録媒体を2本のローラー間に把持し、ローラーを回転駆動しながら印字記録する電子黒板

【0076】

- ・分散機：サンドグラインダー(五十嵐機械製)
- ・粉碎メディア：ジルコニウムビーズ1mm径
- ・粉碎メディアの充填率：50%(体積)
- ・粉碎時間：3時間

更に遠心分離処理(12,000RPM、20分間)を行ない、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0077】(インクの作成)

- ・上記分散液 10部
- ・コロイダルシリカ(スノーテックス20L：日産化学) 10部
- ・シリコーンエマルジョシ(ホロンMF18：信越化学) 2部
- ・ジエチレングリコール 15部
- ・N-メチルピロリドン 5部
- ・イソプロピルアルコール 3部
- ・イオン交換水 55部

【0078】上記成分を混合し、pHをモノエタノールアミンで8~10になるように調整し、更には、界面活性剤として

装置を作製した。実施例1記載のインクを用いて印字したところ、文字・絵ともに良好な印字結果を得た。また、マーカーペンイレイザーを用いて機械的に払拭したところ当接圧2kg/cm²で完全に画像を消去できた。

【0082】<比較例>実施例2において、コロイダルシリカのみで、シリコーンエマルジョンを添加しない場合において、機械的に払拭するための当接圧は最低5kg/cm²以上必要であった。

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、平均粒径が50~200nmの無機酸化物及びシリコーンエマルジョンをインク中に含有させることによって、静止画ディスプレイ面にモノ又はフルカラー画像が精細に形成でき、且つ該画像の消去が容易である静止画ディスプレイ用インク及び静止面ディスプレイの形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フルカラー電子黒板の1例(縦長)を説明する図。

【図2】フルカラー電子黒板の1例(横長)を説明する図。

【図3】(a)は熱エネルギーによってインクを噴射

させるヘッドの構成例を説明する断面図。(b)は図3(a)のA-B線での切断面を説明する断面図。

【図4】 図3(a)のヘッドを多数並べたマルチヘッドを説明する外観図。

【図5】 インクカートリッジの一例を説明する断面図。

【図6】 ヘッドとインクカートリッジが一体になった記録装置を説明する図。

【図7】 マルチヘッドを4色のインクカートリッジと接続した構成図。

【符号の説明】

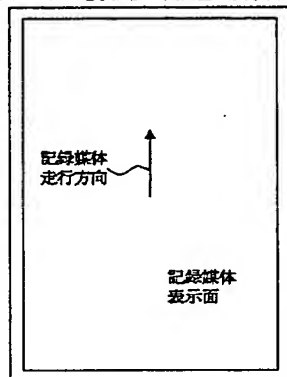
- 13: ヘッド
- 14: 溝
- 15: 発熱ヘッド
- 16: 保護膜
- 17-1, 17-2: アルミニウム電極
- 18: 発熱抵抗体層

- 19: 蓄熱層
- 20: 基板
- 21: インク
- 22: 吐出オリフィス
- 23: メニスカス
- 24: インク小滴
- 25: 記録媒体
- 26: マルチ溝
- 27: ガラス板
- 28: 発熱ヘッド
- 40: インク袋
- 42: ゴム製の栓
- 44: インク吸収体
- 45: インクカートリッジ
- 70: インクジェットカートリッジ
- 71: ヘッド部
- 72: 大気連通口

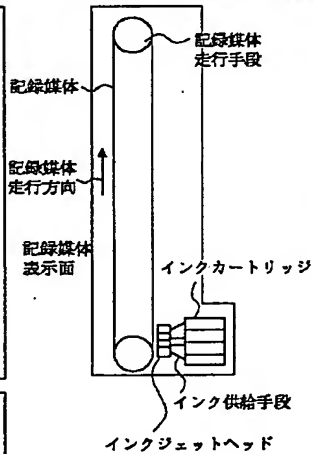
【図1】

【図2】

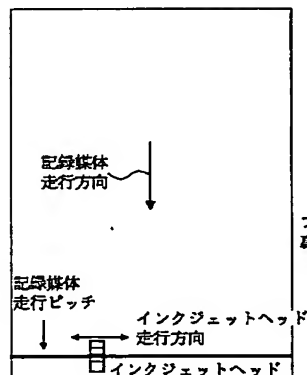
フルカラー電子黒板 表面図(表示面)



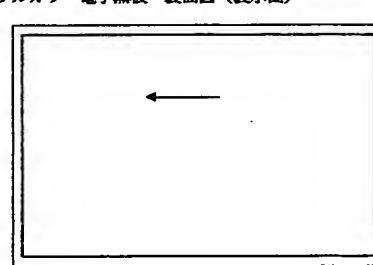
フルカラー電子黒板側面 側面図



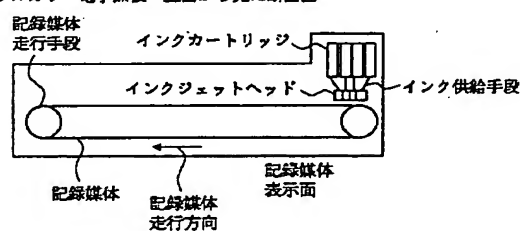
フルカラー電子黒板 裏面 透視図



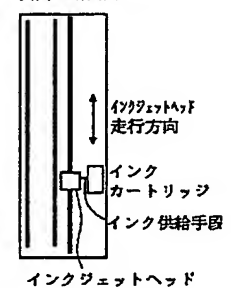
フルカラー電子黒板 表面図(表示面)



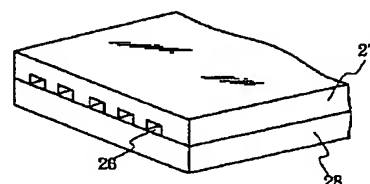
フルカラー電子黒板 上面から見た断面図



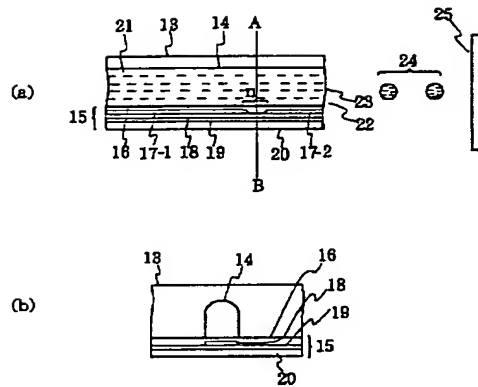
フルカラー電子黒板 側面 断面図



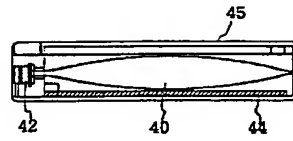
【図4】



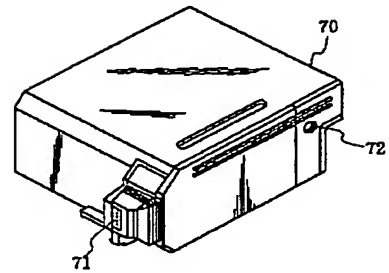
【図3】



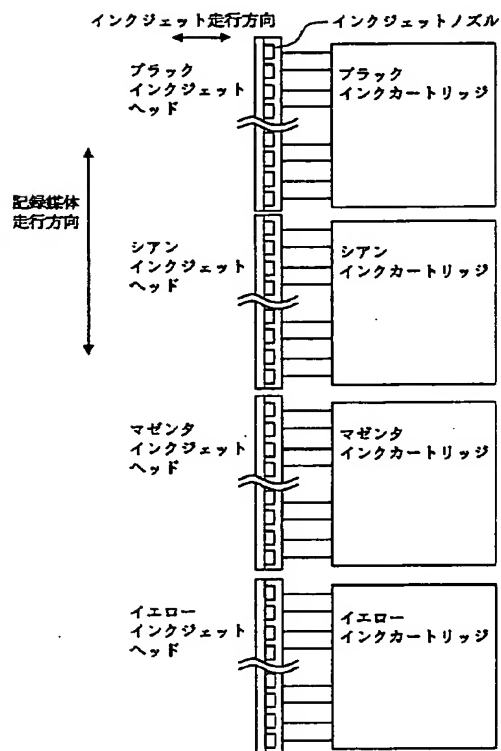
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
// B 4 3 L 1/04

識別記号

F I
B 4 1 J 3/04

特許コード (参考)
1 0 1 Y 5 G 4 3 5

Fターム(参考) 2C056 FA03 FB01 FC02 HA29
2C071 CA04 CB04 CD01 CE01 DC06
EA02 EB03
2H086 BA53 BA55 BA59 BA60 BA62
4J039 AE11 BA04 BA13 BA21 BA32
BA35 BC07 BC08 BC09 BC10
BC11 BC54 BE01 BE12 BE22
BE28 CA06 EA15 EA16 EA17
EA19 EA29 EA48 FA02 GA24
5C095 BA12 CC08 DA02 EE27
5G435 AA04 BB18 CC12 DD20 EE16